

GOLF BALL AND ITS MANUFACTURE

Patent number: JP2000342718

Publication date: 2000-12-12

Inventor: MARUOKA KIYOTO; WAYAKU KAICHIRO

Applicant: SUMITOMO RUBBER IND LTD;; WAYAKU PAINT KK

Classification:

- **International:** A63B45/00; A63B37/00

- **European:**

Application number: JP19990158574 19990604

Priority number(s):

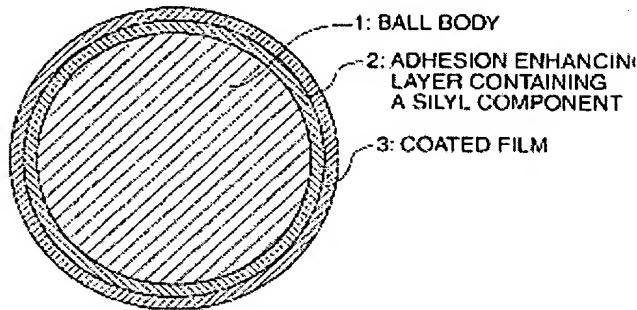
Also published as:

 US6602151 (B)

Abstract of JP2000342718

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide manufacture for a golf ball which can do pretreatment installation for improvement of adherence inexpensively and safely than that of conventional method and also can apply to a batch method, i.e., a present manufacturing system and provide a golf ball which is manufactured by the above method.

SOLUTION: On a golf ball manufacture which applies paint after when an adhesion toughening agent is applied to a surface of a ball body, the adhesion toughning agent includes a silitation compound of which over 30 wt.% of a sililation compound constituent in the adhesion toughening agent can be left on a surface of a ball body even if the adhesion toughening agent is left one hour at 25 deg.C. On a golf ball which is coated with a coating on the surface of the ball body, an adhesion toughening layer which is mainly made of the silyl compound (P) of which over 30 wt.% of the silyl compound constituent can be left even if the silyl compound is left one hour at 25 deg.C after when it is applied on the surface of the ball is lain between the ball body and the coating.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-342718

(P2000-342718A)

(43)公開日 平成12年12月12日(2000.12.12)

(51)Int.Cl.⁷

A 6 3 B 45/00
37/00

識別記号

F I

マークコード(参考)

A 6 3 B 45/00
37/00

B
L

審査請求 有 請求項の数 7 OL (全 11 頁)

(21)出願番号

特願平11-158574

(22)出願日

平成11年6月4日(1999.6.4)

(71)出願人 000183233

住友ゴム工業株式会社

兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号

(71)出願人 598055220

和葉ペイント株式会社

兵庫県尼崎市東塚口町1丁目3番15号

(72)発明者 丸岡 清人

神戸市西区狩場台3-7-24-403

(72)発明者 和▲葉▼ 嘉一郎

兵庫県尼崎市東塚口町1丁目3番15番 和
葉ペイント株式会社内

(74)代理人 100067828

弁理士 小谷 悅司 (外2名)

(54)【発明の名称】 ゴルフボールの製造方法及びゴルフボール

(57)【要約】

【課題】 密着性向上のために行なう前処理設備費用が従来よりも安全且つ安価にでき、さらに現在の生産体制であるバッチ法にも適用できるゴルフボールの製造方法及び当該方法により製造されるゴルフボールを提供する。

【解決手段】 ボール本体の表面に密着性強化剤を塗布した後、塗料を塗布するゴルフボールの製造方法において、前記密着性強化剤は、塗布後25℃で1時間放置しても、該密着性強化剤中のシリル化合物成分の30重量%以上がボール本体表面に残存できるシリル化合物を含有している。ボール本体表面が塗膜で被覆されているゴルフボールにおいて、前記ボール本体と前記塗膜との間には、ボール本体表面に塗布した後25℃で1時間放置しても、シリル化合物成分の30重量%以上が残存できるシリル化合物(P)を主体とする密着性強化層が介在している。

でなく、水中などのウェットな状態においても密着性を有することが要求されるようになってきている。

【0006】しかし、上記従来の方法は、ポール本体表面の粗面度を大きくして塗膜との物理的結合の強化を図ることにより、両者の密着性を向上させたもので、いずれも近年の厳しい密着性の要求、特にウェット状態での密着性の要求を満足することができない。

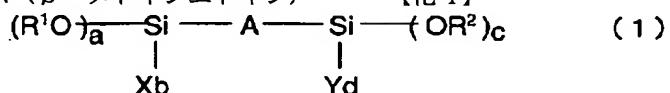
【0007】さらに、塩素水や次亜塩素酸金属含有塩酸水や硫酸のような薬品を用いる方法、あるいはフレーミング処理は、作業者の安全を確保するための設備が必要となり、コスト的に不利である。また、プラズマ処理も処理設備コストがかかるため、コスト的に不利な方法である。

【0008】最近、ポール本体を、シランカップリング剤の希釈液で表面処理した後、ペイントするという方法が提案されている（特開平10-165886号公報）。この表面処理方法では、シランカップリング剤の希釈液にポール本体を浸漬するだけであるから、上記方法に比べて設備が簡易で済むという利点がある。

【0009】ここで、シランカップリング剤による表面処理工程の後に行なうペイント工程は、シランカップリング剤の希釈用溶剤を完全に揮発させた後でなければ行なえない。溶剤がボール本体表面に残った状態でペイントすると、ペイントの乾燥性が悪くなり、またペイントの密着性も悪くなるからである。さらに製造工程の便宜の点から、所定個数まとめて表面処理工程を行い、表面処理工程を終えたボールをまとめて次のペイント工程に移すというバッチ的製造方法を一般に採用している。バッチ法によれば、表面処理を終えたボールが1時間程度放置された後、次のペイント工程に移ることになり、1時間程度の放置は、希釈用溶剤を完全に揮発させることができる点からも都合がよい。

[0 0 1 0]

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記公報に挙げられているシランカップリング剤は、一般式($\text{R}\text{O})_a\text{Si}(\text{X})_b$ で表わされ、Rがアルキル基、Xがハロアルキル基、アミノ置換アルキル基、(メタ)アクリル若しくは(メタ)アクリルオキシ置換アルキル基、メルカプト置換アルキル基、グリシジル置換エポキシ基等であるモノマーシランカップリング剤である。すなわち、具体例と挙げられているシランカップリング剤であるビニルトリクロルシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)



【0016】(式中、R¹、R²は同一又は異なる炭素数1～3の飽和アルキル基、X、Yは分子内にアミノ基、イミノ基、又はエポキシ基を有する有機基であり、a、cはいずれも2又は3、b、dはいずれも0又は1の整

シラン、N- β (アミノエチル) ヤーアミノプロピルトリメトキシシラン、ヤーグリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン等は、いずれも揮発性が高く、表面処理後、1時間も放置しておくと、溶剤だけでなく、シランカップリング剤自体も揮発して、ポール本体表面にほとんど残存しなくなってしまう。これでは、シランカップリング剤で表面処理したにも拘わらず、所期の塗膜密着性向上効果が得られない。シランカップリング剤を溶剤で希釈せず、そのまま表面処理に使用すれば乾燥は不要となるが、シランカップリング剤は一般に粘度が高く、浸漬処理、スプレーコーティングといった簡易な表面処理方法を適用しようとすると、溶剤での希釈が必要となる。また、製造工程の便宜の点から、表面処理終了後のポール毎にペイントするという流れ作業よりも、所定個数づつバッチ的に製造処理していくことが、現在の生産体制に適している。

【0011】本発明は、このような事情に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、密着性向上のために行なう前処理設備費用が従来よりも安全且つ安価にでき、さらに現在の生産体制であるバッチ法にも適用できるゴルフボールの製造方法及びゴルフボールを提供することにある。

[0 0 1 2]

【課題を解決するための手段】本発明者は、シランカップリング剤の揮発性が分子量及び1分子中に含まれるシリル基の個数に関係することを見出し、1分子中にシリル基を2個以上有し、且つ分子量を大きくしたシランカップリング剤を用いることにより、乾燥工程中の残存率が高く、所望の密着性向上効果を発揮できることに着目して、本発明を完成した。

【0013】すなわち、本発明のゴルフボールの製造方法は、ボール本体の表面に密着性強化剤を塗布した後、塗料を塗布するゴルフボールの製造方法において、前記密着性強化剤は、塗布後25℃で1時間放置しても、該密着性強化剤中のシリル化合物成分の30重量%以上がボール本体表面に残存できるシリル化合物を含有していることを特徴とする。

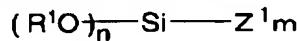
【0014】前記密着性強化剤に含まれるシリル化合物成分の50重量%以上が、下記(1)式で表され且つ重量平均分子量が300以上であるシリル化合物(P)であることが好ましい。

(0015)

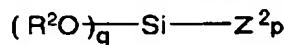
$$\text{[化4]} \quad (\text{OR}^2)_c \quad (1)$$

数であつて、 $a + b = 3$ 且つ $c + d = 3$ を満たし、Aはアミド基、オキシ基、イミノ基、第3級アミノ基、及びアルキレン基よりなる群から選ばれる少なくとも1種を含有する2価の残基である)

前記シリル化合物 (P) は、下記 (2) 式で表される化合物 (M_1) と下記 (3) 式で表される化合物 (M_2) を反応させてなる化合物であることが好ましい。



【0018】(式中、 R^1 は炭素数1～3の飽和アルキル基、 Z^1 は分子内にアミノ基又はイミノ基を有する有機基であり、 m は1又は2、 n は2又は3の整数であつ



【0020】(式中、 R^2 は炭素数1～3の飽和アルキル基、 Z^2 は分子内にエポキシ基を有する有機基であり、 p は1又は2、 q は2又は3の整数であつて、 $p+q=4$ を満足する)。

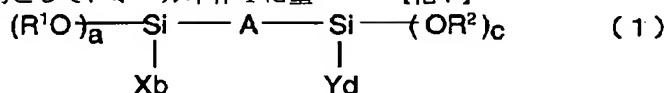
【0021】また、前記ポール本体の表層部が、アイオノマーを主成分とする樹脂組成物の硬化体で構成されていること、あるいは前記ポール本体が、ジエン系ゴム、及び α 、 β -不飽和カルボン酸の金属塩を含有するゴム組成物の硬化体で構成されていることが好ましい。

【0022】本発明のゴルフポールは、ポール本体表面が塗膜で被覆されているゴルフポールにおいて、前記ポール本体と前記塗膜との間には、ポール本体表面に塗布した後25℃で1時間放置しても、シリル化合物成分の30重量%以上が残存できるシリル化合物 (P) を主体とする密着性強化層が介在していることを特徴とするもので、上記本発明の方法により製造されることが好ましい。

【0023】

【発明の実施の形態】本発明のゴルフポールの製造方法は、図1に示すように、ポール本体1の表面に、密着性強化層2を介して塗膜3が被覆されたゴルフポールを製造する方法であつて、前記密着性強化層2を、以下に説明するような構成を有する密着性強化剤を塗布することにより形成する方法である。

【0024】本発明に使用する密着性強化剤は、密着性強化に寄与するシリル化合物として、ポール本体1に塗



【0028】(式中、 R^1 、 R^2 は同一又は異なる炭素数1～3の飽和アルキル基、 X 、 Y は分子内にアミノ基、イミノ基、又はエポキシ基を有する有機基であり、 a 、 c はいずれも2又は3、 b 、 d はいずれも0又は1の整数であつて、 $a+b=3$ 且つ $c+d=3$ を満たし、 A はアミド基、オキシ基、イミノ基、第3級アミノ基、及びアルキレン基よりなる群から選ばれる少なくとも1種を含有する2価の残基である)。

【0029】このような構成を有するシリル化合物 (P) は、分子中のアルコキシ基部分 (式中、 $(O R^1)$ で表示) がポール本体1及び次に形成される塗膜

【0017】

【化5】

(2)

て、 $m+n=4$ を満足する)

【0019】

【化6】

(3)

布した後、25℃で1時間放置しても、30重量%以上がポール本体1表面に残存できるシリル化合物を含有するものである。

【0025】つまりシリル化合物は粘度が高く、単独では表面処理剤として使用しにくいので、有機溶剤で希釈して用いられる。かかる希釈用溶剤は、塗膜3を形成するための塗装工程を行なう前に乾燥により蒸発させてしまう必要があるが、このような乾燥工程を経ても、尚、シリル化合物が残存して塗膜3の密着性強化に寄与する必要があるからである。ここで、乾燥工程は、密着性強化剤に含まれている希釈用有機溶剤が蒸発するのに要する時間であるが、バッチ処理が便利であることから、密着性強化剤による処理を所定個数終えてから、塗装工程に移るまでの時間である1時間程度を乾燥時間に当てることが、工程管理上都合がよい。従って、25℃で1時間放置しても塗膜密着性の強化に寄与できるだけの量が残存する必要があり、具体的には、密着性強化剤塗布におけるシリル化合物付着量の30重量%以上、好ましくは50重量%以上、より好ましくは70重量%以上が残存することを要する。

【0026】このような要件を満足できるシリル化合物としては、下記 (1) 式で示され、且つ重量平均分子量300以上のシリル化合物 (P) が好ましく用いられる。

【0027】

【化7】

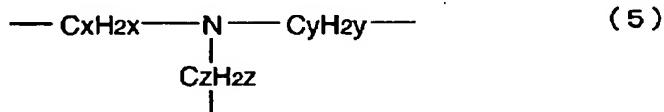
(1)

3との間で親和性を発揮することにより、ポール本体1と塗膜3との間の密着性強化に寄与することができる。そして、一般に、1分子中に含まれるシリル基の数が多いほど、重量平均分子量が高い程揮発しにくく、(1)式で表わされるシリル化合物で且つ重量平均分子量が300以上のシリル化合物 (P) は、従来よりシランカップリング剤として用いられている $(RO)_a Si—(X)_b$ で表わされるモノマーシランカップリング剤 (重量平均分子量100～250程度) と比べて、ポール本体表面に残留する割合が高い。揮発しにくいという点から、より好ましい分子量は500以上である。—

方、一般に分子量が高くなるに従って、1分子あたりの官能基の割合が相対的に少なくなり、密着性強化に対する効果が小さくなる傾向にあるので、重量平均分子量の上限は2000以下であることが好ましく、より好ましくは1500以下である。

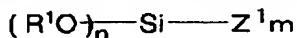
【0030】(1)式で表わされるシリル化合物が上記分子量の範囲となるためには、1分子中に含まれるSi原子の数は2個以上、好ましくは3個以上で、6個以下、好ましくは4個以下である。つまり、シリル化合物

(P)は、1分子あたりSi原子を2~6個有するオリ

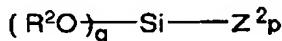


【0032】(式中、x, y, zは1~3の整数である)。

【0033】シリル化合物(P)が、1分子中にSi原子が3個以上有するオリゴマーシランカップリング剤の場合には、Aは少なくとも1個以上のアルコキシ基が結合しているアルコキシ置換シリル基を含む原子団で、A中のSi原子と末端のSi原子とがアミド結合(—CO—NH—)やシロキサン結合(Si—O—Si)等を介して結合してもよいし、上記(4)~(6)式で表わされるようなイミノ基、第3級アミノ基、又はオキシ基を有する有機基を介して結合されていてもよい。さらに、Aは直鎖状の原子団に限らず、分岐を有する原子団であってもよい。分岐を有する原子団の場合には、分岐により生じる側鎖部分にSi原子が含まれていてもよい。例えば、主鎖にイミノ基、第3級アミノ基、オキシ基、又は



【0036】



【0037】式中、R¹、R²は炭素数1~3の飽和アルキル基であって、同一であっても異なっていてもよい。m, pは1又は2、n, qはいずれも2又は3の整数であって、m+n=4、p+q=4を満たす。Z¹は分子内にアミノ基又はイミノ基を少なくとも1個有する有機基であり、具体的には、アルキレン基にアミノ基を結合した有機基；アルキル基、フェニル基等の炭化水素基をイミノ結合してなる有機基；低級アルキルアミンのダイマー若しくはトリマー；2種類のアルキレン基がエーテル結合している炭化水素基にアミノ基を結合した有機基などが挙げられる。Z²は分子内にエポキシ基を有する有機基であり、具体的には、アルキレン基に結合したシ

ゴマーシランカップリング剤である。(1)式においてAは両端のSi原子と結合できる2価の残基を有する有機基であればよく、両端のSi原子同士がアミド結合(—CONH—)やシロキサン結合(Si—O—Si)等を介して結合してもよいし、(4)~(6)式で表わされるようなイミノ基、第3級アミノ基、又はオキシ基を有する有機基を介して結合されていてもよい。

【0031】

【化8】

アルキレン基等を有し、側鎖にアルコキシ置換シリル基を有していてもよい。側鎖中にアルコキシ置換シリル基が含まれている場合であっても、該側鎖中にさらにイミノ基、第3級アミノ基、オキシ基、又はアルキレン基等が含まれていてもよい。

【0034】以上のようなシリル化合物(P)は、例えば、下記(2)式で示されるような化合物(M₁)と下記(3)式で示されるような化合物(M₂)とを反応させて、2~6量体とすることにより得られる(以下、シリル化合物に属する化合物(M₁)、(M₂)をシリル化合物(P)と区別するために、「モノマーシシリル化合物」又は「モノマーシランカップリング剤」ということがある)。

【0035】

【化9】

(2)

【化10】

(3)

クロオクテンの二重結合部分がエポキシ化されてなる有機基、2種類のアルキレン基がエーテル結合している炭化水素基にエポキシ基を結合した有機基などが挙げられる。

【0038】上記(3)式で表される化合物(M₁)としては、一般にシランカップリング剤として知られているものを使用することができ、具体的には、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β -(アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N- β -(アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β

(アミノエチル) ャーアミノプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。また、上記(4)式で表される化合物(M_2)としては、一般にシランカップリング剤として知られているものを使用することができ、具体的には、 β -(3, 4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、プロピレンオキシドのダイマー又はトリマーであるヤーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ヤーグリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、ヤーグリシドキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【0039】化合物(M_1)と化合物(M_2)を反応させることによって上記シリル化合物(P)を合成する場合、化合物(M_1)及び化合物(M_2)は、各々1種類づつ用いてもよいし、2種類以上混合して反応させてもよい。

【0040】化合物(M_1)と化合物(M_2)は、例えば、アルコキシ基同士の脱水縮合により形成されるシラノール結合によりダイマー化さらにはオリゴマー化したシリル化合物(P)としてもよいし、エポキシ基とアミノ基又はイミノ基との結合によりイミノ基又は第3級アミノ基含有アルキル基を介して分子量を増大したシリル化合物(P)としてもよい。

【0041】尚、シリル化合物(P)を得るための反応条件(触媒、反応温度等)は、得ようとするシリル化合物(P)の化学的構造に応じて適宜選択すればよい。

【0042】本発明で用いる密着性強化剤に含まれるシリル化合物成分の全てが以上のような化学的構造を有するシリル化合物(P)であることが好ましいが、密着性強化に寄与できるシリル化合物成分全体として、初期塗布量の30重量%程度の量が残存できるものであればよい。よって、密着性強化剤に含まれるシリル化合物成分のうち、揮発しにくいシリル化合物(P)が50重量%以上、好ましくは75重量%以上含有されていればよく、異なる化学的構造を有する2種類以上のシリル化合物(P)が混合物となって含有されていてもよいし、50重量%未満、好ましくは25重量%未満であれば、揮発性の高いシリル化合物、例えばシリル化合物(P)の原料となるモノマーシリル化合物(モノマーシランカップリング剤)が含まれていてもよい。

【0043】本発明で使用される密着性強化剤は、以上のような要件を満足するシリル化合物を、有機溶剤で希釈したものである。有機溶剤で希釈するのは、上記要件を満足するシリル化合物は粘度が高く、単独では塗装作業性が悪いため、均質な薄膜の密着性強化剤層を形成しにくいからである。使用する有機溶剤としては、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤、イソプロピルアルコール等のアルコール系溶剤、ヘキサン等の脂肪族系溶剤、酢酸エチル等のエスチル系溶剤、メチルエチルケトン等のケトン類、エーテル系溶剤等、又はこれらの混合物等が挙げられる。

【0044】有機溶剤による希釈は、シリル化合物総量の濃度が0.01%以上となるようになることが好ましく、より好ましくは0.1~1%である。

【0045】また、本発明に用いられる密着性強化剤は、シリル化合物成分(シリル化合物(P)及びモノマーシランカップリング剤)及び希釈用溶剤の他に、プライマー、サーフェーサー、プライマーサーフェーサー等の機能を有する塗料成分、着色剤、その他の添加剤などを含有してもよい。尚、塗料成分を含有させる場合、溶剤揮発又は60℃以下の乾燥により硬化するものでなければならない。

【0046】以上のような構成を有する密着性強化剤を、ボール本体1表面に従来より公知の方法でコーティング後、乾燥することにより密着性強化層2を形成できる。密着性強化層2は、シリル化合物(P)単独で形成される場合もあるし、化合物(P)以外のシリル化合物や塗料成分等を含有している場合には、これらの混合物で構成され得る。

【0047】密着性強化剤のコーティング方法としては、刷毛塗り法、スプレー法、フローコート法、浸漬法等が挙げられるが、これらのうち、簡易な設備でコーティングが可能な浸漬法が好ましく用いられる。

【0048】密着性強化剤の塗布量は、乾燥工程後、塗装工程前において、ボール本体1と塗膜3との間に介在する密着性強化層2を形成するのに必要十分な量である。具体的には、乾燥工程後、塗装前におけるボール(径41~43mm)1個当たりのシリル化合物の付着量(シリル化合物(P)以外のシリル化合物が含まれる場合にはシリル化合物の総付着量)が、0.2mg以上、好ましくは2mg以上付着しているように、乾燥工程における残存率を考慮した量を塗布することが好ましい。この点、揮発しにくいシリル化合物を主体とする密着性強化剤であれば、シリル化合物が0.3mg以上、さらに1.2mg以上、さらに2.0mg以上の量を塗布すればよいが、揮発性の高いモノマーシランカップリング剤では多量に塗布しなければならず、浸漬法やスプレーコーティング法でかかる量をコーティングすることは生産性が低下したり、又は塗りむらが発生したりして、事実上困難である。

【0049】乾燥は、密着性強化剤に含まれている溶剤及び水分を揮発させるためのものであるから、室温で放置しておくだけでもよいが、乾燥時間を短縮するために、熱風乾燥してもよい。但し、熱風温度が高くなりすぎると、ボール本体を構成しているアイオノマーの溶融、変質又はゴムの劣化防止の観点から、60℃以下、好ましくは40℃程度で乾燥させることが好ましい。また、上記のような組成を有する密着性強化剤であれば、バッチ処理的に塗装工程に移るまでの待機時間である室温で1時間程度の放置している間を、乾燥工程に当てることもできる。

【0050】本発明のゴルフボールの製造方法は、以上のようにして、ボール本体1表面に密着性強化層2を形成し、次いで塗膜3を形成する方法である。

【0051】本発明の製造方法が適用されるボール本体1のタイプとしては、ゴムを加硫成形してなるワンピースゴルフボールタイプであってもよいし、コアとカバーとからなる2ピースゴルフボールタイプであってもよい。また、コア又はカバーが多層構造となっているマルチピースゴルフボールタイプであってもよいし、糸巻き層を有するコアをカバーで被覆してなる糸巻きゴルフボールタイプであってもよい。更に、カバーは、アイオノマーカバーであってもよいし、バラタ等の硬質ゴムであってもよい。但し、本体1の表層部分はカルボキシル基($-COOH$)又はカルボキシアニオン($-COO^-$)を有する配合物を含有する組成物で構成されていることが好ましい。後述するように、ボール本体1の表層部にカルボキシル基又はカルボキシアニオンが存在する場合、後述する密着性強化層2に含有されるシリル化合物と高い化学的親和性を示し、シリル化合物の構造によっては、シリル化合物との間でエステル結合又はアミド結合等を形成することもできるからである。

【0052】ここで、ボール本体1の表層部がアイオノマーカバーで構成されている2ピースゴルフボールをはじめとするマルチピースゴルフボールの場合、アイオノマー自身がカルボキシアニオンを有しているので、密着性強化層2との親和性に優れている。

【0053】ワンピースゴルフボールタイプの場合、ジエン系ゴムがメタクリル酸若しくはアクリル酸、又はこれらの金属塩で架橋されたものでは、ボール本体にカルボキシル基($-COOH$)又はカルボキシアニオン($-COO^-$)が含まれている。カルボキシル基又はカルボキシアニオンが含まれる1ピースゴルフボール用の具体的なゴム組成物としては、ブタジエン等のジエン系ゴム100重量部に対して、共架橋剤としての α 、 β -不飽和カルボン酸の金属塩を15重量部以上、好ましくは20重量部以上で、50重量部以下、好ましくは40重量部以下含有するゴム組成物が挙げられる。ここで、 α 、 β -不飽和カルボン酸の金属塩としては、メタクリル酸又はアクリル酸の金属塩が挙げられ、具体的には、ナトリウム塩(アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸ナトリウム)、亜鉛塩(アクリル酸亜鉛、メタクリル酸亜鉛)、マグネシウム塩(アクリル酸マグネシウム、メタクリル酸マグネシウム)等が挙げられる。ワンピースゴルフボールの場合、ゴム組成物に白色充填剤を配合し、ゴム製のボール本体表面に透明な塗膜を形成することが一般的であるが、ゴム製のボール本体に白色塗膜を形成し、その上に透明な塗膜を形成してもよい。

【0054】塗膜3は、密着性強化層2表面に塗料を塗布することにより形成される。本発明に用いられる塗料は、ポリオール成分を含有する塗料であることが好まし

い。ポリオール成分を含有する塗料は、密着性強化層2に含有されるシリル化合物(P)、特にシリル化合物(P)中のアルコキシ基部分と化学的親和性が高いからである。また、塗料中に含まれるポリオールのOH基がシリル化合物中のアルコキシ基と反応して、密着性強化層2とエーテル結合を形成することも考えられる。

【0055】ポリオール成分を有する塗料は、1液型であってもよいし、OH基を有する塗料主剤と硬化剤との組み合わせからなる2液型塗料であってもよい。これらのうち、ポリオールからなる主剤と、イソシアネートからなる硬化剤との組み合わせであるウレタン系塗料が、耐衝撃性、耐擦傷性に優れていることから好ましく用いられる。

【0056】ここで、主剤として用いられるポリオールとしては、1分子内にOH基を2個以上有するもので、具体的には、エチレングリコール等のジオール；グリセリン等のトリオール；ポリウレタンポリオール、ポリエーテルポリオール、アクリルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール等のポリオール、又はこれらの混合物が挙げられる。また、これらのポリオールは、水酸基価が15～130mg KOH/gであることが好ましい。15mg KOH/g未満では、硬化剤やシリル化合物(P)との親和性に寄与できる量が少くなりすぎて、所望の塗膜の強度が得られず、また塗膜密着性も不十分になるからである。一方、130mg KOH/gを超えると、硬化剤との反応に時間がかかりすぎ、乾燥時間が長くなって生産性が低下するとともに、ペイント硬度が高くなるために、インパクト時に割れを起こし易くなるからである。

【0057】また、本発明に用いる塗料がウレタン系塗料の場合、使用する硬化剤としては、イソシアネート基を有するものであればよいが、耐候性の観点から、主鎖が飽和脂肪族又は脂環族のイソシアネート類が好ましい。具体的には、ヘキサメチレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート等が挙げられる。

【0058】このようにして形成される塗膜3は密着性強化層2と親和性を有しており、密着性強化層2は前述のようにボール本体1の表層部と親和性を有しているので、密着性強化層2を介して優れた塗膜密着性を発揮することができる。

【0059】さらに、シリル化合物(P)として(1)式中のXがアミノ基を有する有機基である化合物を用いた場合、ウレタン系塗料で用いる硬化剤のイソシアネート基($-NCO$)とシリル化合物(P)中のアミノ基とが反応してウレア結合を形成することにより塗膜密着性を強化することも考えられる。

【0060】本発明のゴルフボールは、上記本発明の製造方法により製造されるゴルフボールである。具体的に

は、図1に示すように、ボール本体1の表面に、密着性強化層2が形成され、さらに塗膜3で被覆されたものであり、密着性強化層2が、ボール本体1に塗布した後、25℃で1時間放置しても、30重量%以上がボール本体1表面に残存できるシリル化合物、具体的には、上記で説明したシリル化合物(P)を主体として構成されている。

【0061】このように、本発明のゴルフボールは、ボール本体1及び塗膜3の双方と親和性（場合によっては化学的結合も含む）を有する密着性強化層2が介在しているので、これによりボール本体1と塗膜3との密着性が向上し、塗膜3は優れた耐剥離性を示すことができる。しかも、密着性強化層2という中間層が介在しているので、インパクト時のボール本体の変形と塗膜3との変形とが異なる場合であっても、中間の密着性強化層2が変形量の差を吸収緩和することができる。

【0062】

【実施例】〔ゴルフボールの作成〕

(イ) ボール本体の作成

日本合成ゴム株式会社製のハイシスポリブタジエンゴム「BR-11」（これはシス-1, 4結合の含有率が98%以上のブタジエンゴム）100重量部、アクリル酸亜鉛（三新化学製）25重量部、硫酸バリウム27重量部、ジクミルパーオキサイド（大内新興化学製）2重量部を配合し、160℃で20分間圧縮加硫成形することにより、直径43mmの1ピースゴルフボール及び基盤目試験用に厚み2mmの試験片を作成した。

【0063】日本合成ゴム株式会社製のハイシスポリブタジエンゴム「BR-11」100重量部、アクリル酸亜鉛（三新化学製）25重量部、亜鉛華3号（堺化学工業製）15重量部、硫酸バリウム5重量部、ジクミルパーオキサイド（大内新興化学製）2重量部を配合してなるゴム組成物を、160℃で20分間圧縮加硫成形することにより作成したコア（直径38.4mm）に、三井デュポンケミカル製のハイミラン1605（ナトリウム中和エチレン-メタクリル酸共重合体系アイオノマー）50重量部、同社製のハイミラン1706（亜鉛中和エチレン-メタクリル酸共重合体系アイオノマー）50重量部、酸化チタン2重量部を配合してなるカバー材で被包して、直径43mmの2ピースゴルフボールを作成した。また、このカバー材を用いて基盤目試験用に厚み2mmの試験片も併せて作成した。

【0064】(ロ) 前処理

上記で作成した1ピースゴルフボール又は2ピースゴルフボール、及び基盤目用試験片にペイントを塗布する前の前処理として、下記(a)～(i)のいずれかを行なった。塗布量については、シリル化合物成分が表1及び表2に示すような量とした。

【0065】(a) 信越化学社製のKBP43（これはアミノ基含有シランカップリング剤とエポキシ基含有シ

ランカップリング剤を反応させて得られるシリル化合物で、重量平均分子量が930である）を、イソプロピルアルコールで希釈して密着性強化剤を調製した。希釈率については、シリル化合物濃度（固形分濃度）が3%となるような濃度に調製した。調製した密着性強化剤にボール本体をディッピングした後、40℃で1時間乾燥させた。

【0066】(b) 信越化学社製のKBM403（これはヤーグリシドキシプロピルメトキシランで、重量平均分子量は236である）を用いた以外は、(a)と同様の処理を行なった。

【0067】(c) 信越化学社製のKBM603（これはN-β（アミノエチル）γ-アミノプロピルトリメトキシランで、重量平均分子量は222である）を用いた以外は、(a)と同様の処理を行なった。

【0068】(d) 信越化学社製のKBM403とKBM603を、1:1の割合で混合したものを用いた以外は、(a)と同様の処理を行なった。

【0069】(e) 信越化学社製のKBM903（γ-アミノプロピルトリメトキシランで、重量平均分子量が221である）を用いた以外は、(a)と同様の処理を行なった。

【0070】(f) 信越化学社製のKBM703（γ-クロロプロピルトリメトキシランで、重量平均分子量が199である）を用いた以外は、(a)と同様の処理を行なった。

【0071】(g) 信越化学社製のKBP43とKBM403を2:1（重量比）の割合で混合したものを用いた以外は、(a)と同様の処理を行なった。

【0072】(h) ボール本体を回転させながら、炎の中を約0.1秒間通過させた後、水冷して40℃で1時間乾燥させた。

【0073】(i) 活性塩素0.3%の塩素水に、ボール本体を20分間浸漬した後、水で洗浄し、40℃で1時間乾燥した。

【0074】以上のような処理のうち、(a)～(h)の処理が本発明に係るゴルフボールを製造する処理に該当する。

【0075】(ハ) 塗膜の形成

主剤として水酸基価が82mgKOH/gのポリエーテルポリオールと、硬化剤としてのヘキサメチレンジイソシアネートを、NCO:OHが当量比で1.2:1.0となるように混合した2液型のウレタン塗料を用いた。

【0076】このウレタン塗料を、上記(a)～(i)のいずれかの前処理を行なった後、エアースプレーガンを用いて塗装した。塗布量は、厚みが20μmとなる量とした。その後50℃で10時間硬化させて、2ピースゴルフボール（No.1～12）及び1ピースゴルフボール（No.13～24）を作成した。前処理(a)～(g)を行なって作成したゴルフボール（No.1～

3, 10, 13~15, 22) が本発明実施例に該当し、その他は比較例に該当する。

【0077】作成したゴルフボールについて、下記評価方法に基づいて、塗膜とボール本体との密着性を評価した。評価結果を表1(2ピースゴルフボール)及び表2(1ピースゴルフボール)に示す。

【0078】〔測定、評価方法〕

①シリル化合物の付着量(mg)及び残存率(%)
前処理(a)~(g)について、浸漬直後のシリル化合物成分付着量及び乾燥後の付着量、及び残存率を下記式に基づいて求めた。

- ・浸漬後の付着量 = (浸漬後のゴルフボール重量 - 浸漬前のゴルフボール重量) × 密着性強化剤中の固形分率
- ・乾燥後の付着量 = 浸漬後のゴルフボール重量 - 浸漬前のゴルフボール重量
- ・残存率 = (乾燥後の付着量 ÷ 浸漬後の付着量) × 100

【0079】尚、上式において、密着性強化剤中の固形分は、実質的にはシリル化合物成分(シランカップリング剤)であるから、密着性強化剤中の固形分率は0.03を代入する。

【0080】②動的耐剥離性

作成したゴルフボールを用いて、下記の評価方法でドライ状態及びウェット状態で塗膜の耐剥離性を評価した。

【0081】i) ドライ状態

塗装乾燥後、ツルーテンパー社製スイングマシンを用いて、ヘッドスピード45m/secで、ゴルフボールを50回打撃した後のボールを目視で観察し、剥離の程度及び割れの程度に応じて、◎(割れ、剥離なし)、○

(剥離の総面積2mm²未満)、△(剥離の総面積2m²以上5mm²未満)、×(剥離の総面積5mm²以上)の4段階で評価した。

【0082】i i) ウェット状態

塗装乾燥後のゴルフボールを7日間水中に浸漬した後、ドライ状態の場合と同様にして試験を行った後の剥離状態をドライ状態と同様の基準で評価した。

【0083】③静的耐剥離性

JIS K5400の碁盤目試験に準じて評価した。すなわち、作成した試験片に、隙間間隔1mmで、カッターガイドを用いてます目100個の碁盤目状の切り傷をつけ、傷を状態に応じて、下記基準に応じて0~10点の得点評価を行なう。

【0084】10点: 切り傷1本ごとが細くて両側が滑らかで、切り傷の交点と正方形の一目一目にはがれがない

8点: 切り傷の交点にわずかなはがれがあって、正方形の一目一目にはがれがなく、欠損部の面積は全正方形面積の5%以内

6点: 切り傷の両側と交点とにはがれがあって、欠損部の面積は全正方形面積の5~15%

4点: 切り傷によるはがれの幅が広く、欠損部の面積は全正方形面積の15~35%

2点: 切り傷によるはがれの幅は4点よりも広く、欠損部の面積は全正方形面積の35~65%

0点: はがれの面積は、全正方形面積の65%以上

【0085】

【表1】

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ボールの種類	2ピースゴルフボール											
種類	a	a	a	b	c	d	e	f	c	g	h	i
前 処 理	浸漬後付着量 (mg)	8.8	2.3	29.6	2.0	2.4	2.2	1.9	2.0	9.2	2.6	—
	乾燥後付着量 (mg)	6.8	1.6	22.8	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.6	1.3	—
	残存率(%)	77	70	77	5	8	5	11	5	7	50	—
評 価	ドライ密着	◎	◎	◎	×	×	×	△	×	△	◎	○
	ウェット密着	◎	◎	◎	×	×	×	×	×	×	○	○
	碁盤目試験	10	10	10	0	0	0	2	0	3	10	5

【0086】

【表2】

No.	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
1 ピース ゴルフ ボール												
種類	a	a	a	b	c	d	e	f	c	g	h	i
前 浸漬後付着量 (mg)	9.1	2.1	30.7	2.1	1.9	2.2	2.3	2.1	8.8	2.4	—	—
処 理 乾燥後付着量 (mg)	7.0	1.7	22.2	0.1	0.1	0.1	0.3	0.1	0.5	1.2	—	—
残存率 (%)	77	81	72	5	5	5	13	5	6	50	—	—
評 価 ドライ密着	◎	◎	◎	×	×	×	△	×	△	◎	×	○
ウェット密着	◎	◎	◎	×	×	×	×	×	×	○	×	○
価 格 基盤目試験	10	10	10	0	0	0	2	0	2	10	0	4

【0087】〔評価〕表1及び表2から、シリル化合物の残存率は、シリル化合物成分としてKBP43を50重量%以上含有する密着性強化剤を用いた前処理a, gでは50%以上であるのに対し、モノマーシランカップリング剤単独を用いた前処理b～fでは15%以下と大変低いことがわかる。

【0088】そして、残存率が高いシリル化合物成分を用いた前処理を施したゴルフボールは、動的耐剥離性、静的耐剥離性に優れていたことがわかる。そして、この傾向は、1ピースゴルフボールであっても、2ピースゴルフボールであっても同じであった。この点、前処理h, iでは、ゴルフボールの種類により密着性に対する効果は異なり、しかも設備が密着性強化剤を使用する場合よりも大規模でコスト高となる。

【0089】

【発明の効果】本発明のゴルフボールの製造方法は、浸漬やスプレーコーティングという簡易なコーティング設備で密着性強化層を形成することができ、しかも形成さ

れる密着性強化層は、バッチ処理的に生産するために一定時間放置した場合であっても、その密着性強化効果を保持できる。

【0090】本発明のゴルフボールは、ボールの製造工程において揮発等することなく、密着性強化に寄与できるシリル化合物(P)を主体とする密着性強化層が、ボール本体と塗膜との間に介在しているので、塗膜の耐剥離性に優れている。しかも、本発明の密着性強化層は、密着性強化剤を塗布、乾燥するだけで形成できるので、従来の表面処理方法と比べて、大型の設備が不要となり、生産コストの低減を図ることができる。

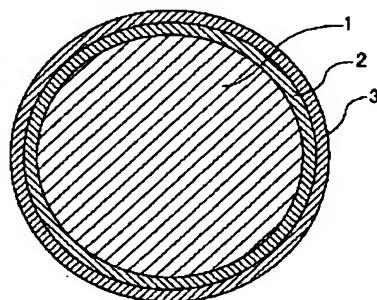
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のゴルフボールの構成を示す図である。

【符号の説明】

- 1 ボール本体
- 2 密着性強化層
- 3 塗膜

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成12年5月15日(2000.5.15)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0078

【補正方法】変更

【補正内容】

【0078】〔測定、評価方法〕

①シリル化合物の付着量(mg)及び残存率(%)前処理(a)～(g)について、浸漬直後のシリル化合物成分付着量及び乾燥後の付着量、及び残存率を下記式に基づいて求めた。

・浸漬後の付着量=（浸漬後のゴルフボール重量－浸漬前のゴルフボール重量）×密着性強化剤中の固形分率
・乾燥後の付着量=乾燥後のゴルフボール重量－浸漬前

のゴルフボール重量
・残存率=（乾燥後の付着量÷浸漬後の付着量）×100

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
【部門区分】第1部門第2区分
【発行日】平成14年9月24日(2002.9.24)

【公開番号】特開2000-342718 (P2000-342718A)

【公開日】平成12年12月12日(2000.12.12)

【年通号数】公開特許公報12-3428

【出願番号】特願平11-158574

【国際特許分類第7版】

A63B 45/00

37/00

【F I】

A63B 45/00	B
37/00	L

【手続補正書】

【提出日】平成14年7月15日(2002.7.15)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】変更

【補正内容】

【0038】上記(2)式で表される化合物(M_1)としては、一般にシランカップリング剤として知られているものを使用することができ、具体的には、 γ -アミノプロピルトリメトキシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシラン、 N -フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシラン、 N - β -(アミノエチル) γ -アミノ

プロピルメチルジメトキシラン、 N - β -(アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシラン、 N - β -(アミノエチル) γ -アミノプロピルトリエトキシラン等が挙げられる。また、上記(3)式で表される化合物(M_2)としては、一般にシランカップリング剤として知られているものを使用することができ、具体的には、 β -(3,4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシラン、プロピレンオキシドのダイマー又はトリマーである γ -グリシドキシプロピルトリメトキシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシラン等が挙げられる。